

ALGAINP LIGHT EMITTING DIODE

Patent number: JP2001044503

Publication date: 2001-02-16

Inventor: TAKEUCHI RYOICHI; UDAGAWA TAKASHI

Applicant: SHOWA DENKO KK

Classification:

- international: H01L33/00

- european:

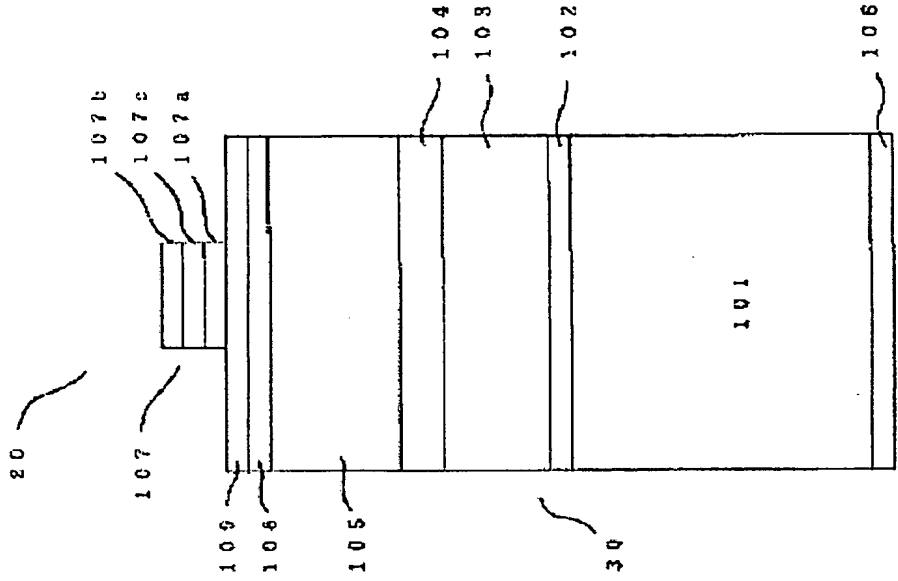
Application number: JP19990220592 19990804

Priority number(s):

Abstract of JP2001044503

PROBLEM TO BE SOLVED: To impart superior ohmic contact property with an oxide window layer by a method, wherein a downmost layer of an electrode is constituted by a layer containing an oxide of a transition metal, and also the upper most layer of the electrode is constituted by a metal layer.

SOLUTION: An n-type ohmic electrode 107 is provided on a window layer 106 provided in an upper part of a lamination structure 30, and a lowermost part 107a joined to a ZnO layer of the ohmic electrode 107 is structured by adhering Ni through vacuum deposition. An Au film is placed on top of the Ni film as an upmost layer 107b by the vacuum deposition. After an electrode material composed of a gold and zinc alloy is adhered on a reverse face of a substrate 101 by the vacuum deposition, it is heated to form a (p) type ohmic electrode 108. In parallel thereto, oxygen diffusing from a zinc oxide layer is made to be absorbed into the Ni film of the lowermost layer 107a, thereby changing it into a NiO film.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-44503
(P2001-44503A)

(43)公開日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(51)Int.Cl.
H 0 1 L 33/00

識別記号

F I
H 0 1 L 33/00

テ-リ-ド (参考)
E 5 F 0 4 1
B

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-220592
(22)出願日 平成11年8月4日 (1999.8.4)

(71)出願人 000002004
昭和電工株式会社
東京都港区芝大門1丁目13番9号
(72)発明者 竹内 良一
埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電
工株式会社秩父工場内
(72)発明者 宇田川 隆
埼玉県秩父市下影森1505番地 昭和電工株
式会社総合研究所秩父研究室内
(74)代理人 100094237
弁理士 矢口 平

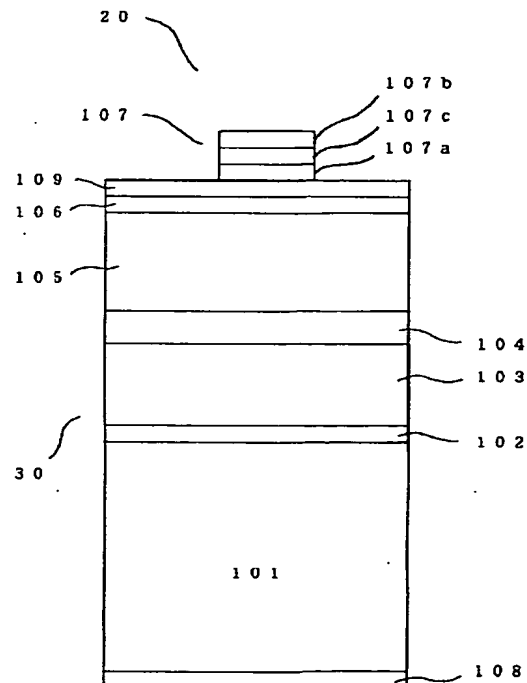
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 A l G a I n P 発光ダイオード

(57)【要約】

【課題】A l G a I n P L E D の酸化物窓層と容易にオ
ーミック接触でき、また、窓層から剥離し難い構造から
なる電極を提供する。

【解決手段】酸化物窓層に接する電極の最下層を遷移金
属酸化物層とし、最上層を金属層から構成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】発光層が $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$) からなるpn接合型ダブルヘテロ構造のLEDにおいて、発光の取出し方向にn形酸化亜鉛を含む窓層を有し、該窓層の上に複数層から構成される電極を有し、該電極の最下層が遷移金属の酸化物を含む層からなり、該電極の最上層が金属層からなることを特徴とするAlGaInP発光ダイオード。

【請求項2】窓層と電極とが接していることを特徴とする請求項1に記載のAlGaInP発光ダイオード。

【請求項3】遷移金属が、チタン、ニッケル、クロム、コバルトから選ばれた1種であることを特徴とする請求項1または2に記載のAlGaInP発光ダイオード。

【請求項4】電極の最下層の層厚が、5nm以上で100nm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のAlGaInP発光ダイオード。

【請求項5】電極の最上層の金属が、アルミニウムであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のAlGaInP発光ダイオード。

【請求項6】電極の最上層の金属が、金であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載のAlGaInP発光ダイオード。

【請求項7】電極の最上層と最下層との間に、モリブデンまたは白金からなる層を有することを特徴とする請求項6に記載のAlGaInP発光ダイオード。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸化物窓層を具備する高輝度の $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$) (以下、AlGaInPと略す) 発光ダイオードを提供するための電極の構成に関する。

【0002】

【従来の技術】緑色、黄色から赤橙色帯域の発光素子として、pn接合型のダブルヘテロ(DH)接合構造から成るAlGaInP発光ダイオード(LED)が知られている(Appl. Phys. Lett., 61(15)(1992)、1775～1777頁参照)。特に、インジウム組成比を約0.5とする $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ ($0 \leq x \leq 1$) は、砒化ガリウム(GaAs)単結晶と格子整合するため(Appl. Phys. Lett., 57(27)(1990)、2937～2939頁参照)、DH接合構造の発光部をなすクラッド(clad)層や発光層(活性層)を構成するために利用されている(Appl. Phys. Lett., 58(10)(1991)、1010～1012頁参照)。

【0003】従来のAlGaInP高輝度LEDでは、発光の取出し方向に在る上部クラッド層の上に、発光部からの発光を効率的に外部へ取りだすための窓層(ウィンドウ層)が配置されている(SPIE、Vol. 30

02(1997)、110～118頁参照)。従来例に於いて、窓層を酸化インジウム・錫(indium-tin oxide: 略称ITO)から構成する例が知られている(アメリカ合衆国特許第5,481,122号参照)。また、コンタクト(contact)層として酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛や酸化マグネシウム被膜からなる透明酸化物層を設ける技術手段が開示されている(特開平11-17220号公報明細書参照)。

【0004】アルミニウム(Al)が添加された酸化亜鉛(ZnO)は、 $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満の低い比抵抗(抵抗率)を呈するのが知られている(電子情報通信学会技術研究報告、Vol. 99, No. 63(1999年5月20日発行)、83～88頁参照)。このAlドーパZnO層は、III族窒化物半導体系LEDのウィンドウ(window)層としても利用されている(アメリカ合衆国特許第5,889,295号参照)。

【0005】従来の高輝度AlGaInPLEDは、上記の酸化物からなる窓層或いはコンタクト層上にオーミック(Ohmic)電極を敷設して構成される。オーミック電極は金(Au)、或いは、ニッケル(Ni)/金(ニッケルと金が積層されていることを示し、ニッケルが下層、金が上層であることを示す。以下同様に表示する。)、または白金(Pt)/金から構成されている(上記のUSP5,889,295号参照)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、ITO等の酸化物層上に従来の構成からなる金属電極を直接、接合させても、低いオーミック(Ohmic)接触抵抗が安定して得られないことが実用上の問題となっている。

【0007】また、従来の金属単体或いは重層構成からなる電極では、酸化亜鉛或いはITO等の酸化物膜との密着性が十分に確保できない。この密着性の不十分さは、電極への結線(ボンディング)時に金属電極の酸化物層からの剥離を発生させ、LEDの製造歩留まりを低下させる不都合を来している。

【0008】本発明は、上記の従来技術の問題点を克服すべくなされたもので、その目的は酸化物窓層を備えたpn接合型ダブルヘテロ(DH)構造のAlGaInPLEDにあって、(1)酸化物窓層と良好なオーミック接触性が果たせ、且つ(2)酸化物窓層表面から剥離することのない、電極の構成を提示することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意努力検討した結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、[1]発光層が $(Al_xGa_{1-x})_yIn_{1-y}P$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$) からなるpn接合型ダブルヘテロ構造のLEDにおいて、発光の取出し方向にn形酸化亜鉛を含む窓層を有し、該窓層と接して複数層から構成される電極を有し、該電極の最下層が遷移金属の酸化物を含む層からなり、該電極の最上層が金属

層からなることを特徴とするAlGaInP発光ダイオード、[2]窓層と電極とが接していることを特徴とする[1]に記載のAlGaInP発光ダイオード、

[3]遷移金属が、チタン、ニッケル、クロム、コバルトから選ばれた1種であることを特徴とする[1]または[2]に記載のAlGaInP発光ダイオード、

[4]電極の最下層の層厚が、5nm以上で100nm以下であることを特徴とする[1]～[3]のいずれか1項に記載のAlGaInP発光ダイオード、[5]電極の最上層の金属が、アルミニウムであることを特徴とする[1]～[4]のいずれか1項に記載のAlGaInP発光ダイオード、[6]電極の最上層の金属が、金であることを特徴とする[1]～[4]のいずれか1項に記載のAlGaInP発光ダイオード、[7]電極の最上層と最下層との間に、モリブデンまたは白金からなる層を有することを特徴とする[6]に記載のAlGaInP発光ダイオード、に関する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の発光部は、pn接合型のDH接合構造から成るAlGaInP混晶から構成される。特に、インジウム組成比を約0.5とする $(Al_xGa_{1-x})_{0.5}In_{0.5}P$ ($0 \leq x \leq 1$)は、GaAs単結晶基板と格子整合するため特に好ましい。本発明の電極は、n形酸化亜鉛を含む酸化物窓層上の電極の最下層が、遷移金属の金属酸化物を含む層から構成されている。電極の構成例には、酸化ニッケル(NiO)(最下層)/Au(最上層)或いは酸化チタン(TiO_2)/Al等の重層構造電極がある。この様な構成からなる重層電極は、最下層の酸化物層を構成する金属元素であるNi或いはチタン(Ti)単体膜と最上層をなす金属膜との積層構造を基として構成できる。即ち、Ni/Au或いはTi/Al重層構造を基として構成できる。電極にオーミック性を付与するための熱処理(アロイング)或いはLED製造プロセスに於ける加熱処理に伴い、かくの如く構成された単体金属の重層構造電極に於いては、最下層のNi層或いはTi層が下地の酸化物窓層から侵入する酸素により酸化され、酸化物を含む層となり、結果としてNiO/Au或いは TiO_2 /Al重層構造の電極が帰結される。最下層の遷移金属の酸化物を含む層は、遷移金属酸化物単体、あるいは重量含有量にして15%以上の遷移金属酸化物を含む層とするのが好ましい。この最下層の構成層は酸化物窓層側から拡散、侵入して来る酸素を捕獲する作用を有しているため、酸化物窓層と電極の最下層は接していることが好ましい。

【0011】上記の如くの単体金属層の重層構造からなる電極は、高周波スパッタリング法、イオンプレーティング法、電子ビーム(EB)蒸着法、または真空蒸着法等の金属膜被着手段により形成できる。また、当初より、NiOや TiO_2 等の酸化物膜を最下層として被着させる手段もある。しかし、予め酸化物の形態で被着さ

せる場合では、単体金属膜に比較して酸素の捕獲能力は劣るものとなる。

【0012】酸化物窓層から遊離、拡散してくる酸素の捕獲能力は、遷移金属からなる層に於いてより良く発揮される。これは酸素との親和力が優れているためと解釈される。本発明の実施形態では、最下層をなす酸化物層を遷移金属の酸化物層から構成し、特に、Ti、Ni、クロム(Cr)若しくはコバルト(Co)の酸化物層から構成するのが好ましい。

【0013】酸化物層を数 μm 以上に極端に厚くすると、LEDの順方向電圧(所謂、 V_f)を低減するのに支障を来す。このため、本発明では、電極の最上層と酸化物窓層との間の導通を充分とするために、最下層を構成する酸化物層の層厚を5ナノメートル(nm)以上で100nm以下に規定する。100nmを越える厚さであると順方向電圧の低減が困難となる。

【0014】電極の最下層をなす酸化物層が酸化物窓層から侵入して来る酸素を捉える作用を有するため、特に酸化物窓層と電極が接している場合は、良好なオーミック接触がもたらされる。また、この作用により最下層と酸化物窓層との密着性が増す。更には、電極の最下層と最上層との密着性も増し、酸化物窓層から容易には剥離しないオーミック電極がもたらされる。特に、Au電極に於いて、酸化物窓層上に直接、敷設する従来の手法に比べ、顕著に密着性に優れるAu電極層が構成できる。

【0015】本発明では、電極の最上層の金属電極を、AlやAuから構成することが好ましい。何れの金属もボンディングが容易であり、LEDの製造が簡便となる。最下層上に複数の層を積層させて重層電極を構成するに際しては、AlやAuが最表層をなす様に配置する。これらの金属が保有する結線の容易性を保持するためである。

【0016】また、本発明では、最上層をAuとする重層電極にあつて、最下層と最上層との間に、モリブデン(Mo)またはPtからなる層を配備することが好ましい。この様に、高融点金属からなる中間層が挿入された構成とすると、Au電極層との接合界面近傍の領域に酸素原子が濃縮されるのが避けられ、相互に強固に密着した重層電極がもたらされる利点がある。

【0017】上述の如くの重層構成からなる電極は、n形酸化亜鉛を含む窓層と接して構成された場合に最も好適に機能するが、他の酸化物層上に設ける場合にも適用できる。例えば、窓層の最表層をなすZnO膜上に保護膜として設けた導電性ITO膜に、本発明の電極を敷設しても、窓層との密着性が確保されたオーミック性電極が構成できる。

【0018】

【実施例】[110]方向に4°傾斜した亜鉛(Zn)ドーパ形(001)-GaAs単結晶基板101、Znドーパ形GaAs緩衝層(キャリア濃度(p)=4

$\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、層厚 (d) = $3 \mu\text{m}$) 102、Znドーパ形 ($\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}$) $_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 下部クラッド層 ($p = 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $d = 1 \mu\text{m}$) 103、アンドープのn形 ($\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}$) $_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 発光層 (キャリア濃度 $n = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、 $d = 0.5 \mu\text{m}$) 104、Siドーパn形 ($\text{Al}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}$) $_{0.5}\text{In}_{0.5}\text{P}$ 上部クラッド層 ($n = 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 、 $d = 5 \mu\text{m}$) 105、及びAlドーパZnO膜からなる窓層106から構成される積層構造体30を以下の各実施例に共通の母体材料としてAlGaInPLEDを構成した。

【0019】窓層106をなすAlドーパ酸化亜鉛層は、一般的なマグネトロンスパッタリング法により被着させた。酸化亜鉛層の室温でのキャリア濃度は約 $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ とし、比抵抗は約 $3 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ とした。移動度は約 $12 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ であった。層厚は約 250 nm とした。シート (sheet) 抵抗は約 $56 \Omega/\square$ であった。一般的なX線回折分析法により、窓層106を成す酸化亜鉛層は、 $\langle 0001 \rangle$ 方向 (C軸) に成長した単結晶体の集合体からなる多結晶であるのが示された。

【0020】(実施例1) 図1は本実施例に係わるLED10の断面構造を示す模式図である。積層構造体30の上部に設けた窓層106上には、n形オーミック電極107を敷設した。n形オーミック電極107の、ZnO層と接合する最下層107aは先ず、一般的な真空蒸着法により、Niを被着させて構成した。Ni膜の層厚は約 10 nm とした。Ni膜上には、一般の真空蒸着法により最上層107bとしてAu膜を重層させた。Au膜の膜厚は約 $1.5 \mu\text{m}$ とした。

【0021】次に、p形GaAs基板101の裏面に金・亜鉛合金 (Au98重量% - Zn2重量%) からなる電極材料を一般の真空蒸着法により被着させた。然る後、アルゴン (Ar) 気流中で 420°C で5分間のアロイ (alloy) 熱処理を施し、p形オーミック電極108とした。

【0022】上記のp形オーミック電極108を形成するためのアロイング処理に併行して、酸化亜鉛層からの拡散してくる酸素を最下層107aのNi膜に吸収させて、同膜をNiO膜に変化させた。これより、n形オーミック電極107の積層構造はNiO/Auとなった。また、上記のアロイング後に於いて、重層構造電極107の脱色が視認された。

【0023】以上の構成からなるn形オーミック電極107は、最表層をAu層としているため容易にAu線をボンディングできた。また、ボンディング時に於ける酸化物窓層106からの電極の剥離は生じなかった。n形及びp形オーミック電極107、108間に順方向電流を通流したところ、ZnO窓層106の略全面からほぼ均等な赤橙色の発光を得た。分光器により測定された発

光波長は約 620 nm であった。発光スペクトルの半値幅は約 18 nm であり、単色性に優れる発光が得られた。n形オーミック電極107とZnO窓層106との良好なオーミック接触性を反映して、20ミリアンペア (mA) の順方向電流の通流時に於ける順方向電圧は約 1.95 V (V) となった。また、LED間での順方向電圧の変化幅は $1.95 \text{ V} \pm 0.03 \text{ V}$ であり、均一な順方向電圧となった。チップ (chip) 状態での発光強度は、約 54 mcd (mcd) に到達した。

【0024】(実施例2) n形オーミック電極の構成のみを実施例1とは異にし、他は同一としてAlGaInPLEDを作製した。

【0025】本実施例では、n形オーミック電極をTi/AI重層構造を基にした、チタン酸化物/AI重層構造から構成した。Ti層からTiOやTiO₂などからなるチタン酸化物層への変換は、上記のアロイ処理を利用した。

【0026】チタン酸化物/AI重層構造からなるn形オーミック電極に、超音波ボンディング法により結線を果たし、LEDの特性を評価した。ボンディング時に於けるZnO窓層からの電極の剥離は認められなかった。得られたLEDの特性は実施例1に記載のものと略同一となった。

【0027】(実施例3) 上記の積層構造体30を利用して図2に示すAlGaInPLED20を構成した。実施例1と同一の構成要素については (図1参照)、同一の符号を付して、その説明を省略する。

【0028】実施例1に記載のZnOからなる窓層106上には、ITOからなる保護膜109を重層させた。保護膜109は、キャリア濃度を約 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ とし、比抵抗を約 $4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ とするITO膜から構成した。層厚は約 200 nm とした。

【0029】ITO保護膜109上には、通常の電子ビーム蒸着法を利用してTi層/Pt層/Au層の3層の重層構造からなる電極材料を被着させた。最下層のTi層107aの層厚は約 8 nm とした。中間層107cの層厚は約 $0.1 \mu\text{m}$ とし、また最上層107bのAu層の層厚は約 $1.2 \mu\text{m}$ に設定した。p形GaAs基板101の裏面には、実施例1に記載のp形電極材料を被着させた。

【0030】然る後、 420°C 、3分間に亘り、窒素気流中で熱処理を施し、上記のp形電極材料にオーミック性を付与し、p形オーミック電極108とした。併せて、この熱処理に伴い、ZnO窓層106或いはITO保護膜109から拡散して来る酸素原子を最下層のTi層107aに捕獲させた。これより、Ti層をTiOやTiO₂からなる酸化物層に変換させた。

【0031】チタン酸化物/Pt/Au重層構造からなるn形オーミック電極107には、容易にAu線が結線

でき、また、ボンディング時の電極のITO保護膜109からの剥離は認められなかった。n形及びp形オーミック電極107、108間に順方向電流を通流したところ、ITO保護膜109の略全面からほぼ均等な赤橙色の発光を得た。分光器により測定された発光波長は約620nmであった。発光スペクトルの半値幅は約18nmであり、単色性に優れる発光が得られた。n形オーミック電極107とITO保護層109との良好なオーミック接触性を反映して、20mAの順方向電流の通流時に於ける順方向電圧は約1.98Vとなった。また、LED間での順方向電圧の変化幅は $1.98V \pm 0.04V$ であり、均一な順方向電圧となった。チップ状態での発光強度は約50mcdとなった。

【0032】

【発明の効果】本発明に記載の如く、重層構造から電極を構成すれば、酸化物窓層と良好なオーミック特性が果たせるため、順方向電圧が低減されて、高輝度のAlGaInPLEDが得られる。

【0033】また、本発明に記載の重層構造の電極とすれば、酸化物窓層との密着性に優れるオーミック性電極が得られる。

【図面の簡単な説明】

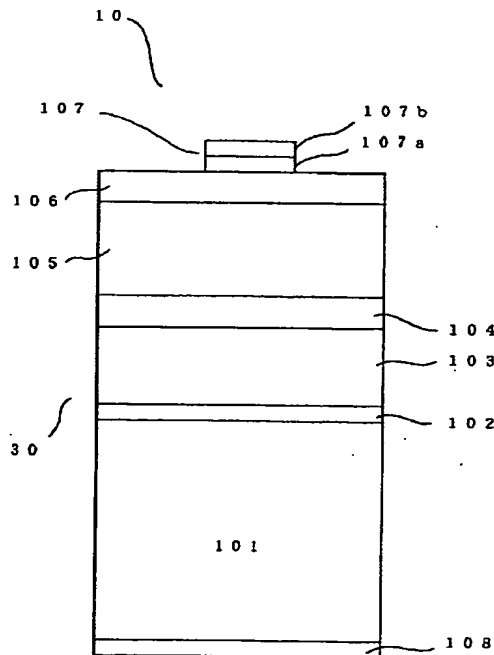
【図1】実施例1に記載のLEDの断面構造を示す模式図である。

【図2】実施例2に記載のLEDの断面構造を示す模式図である。

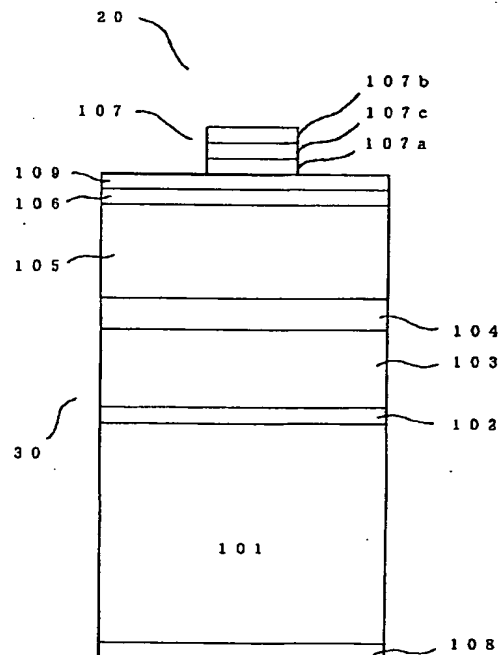
【符号の説明】

- 10 AlGaInPLED
- 20 AlGaInPLED
- 30 積層構造体
- 101 p形GaAs単結晶基板
- 102 p形GaAs緩衝層
- 103 p形下部クラッド層
- 104 発光層
- 105 上部クラッド層
- 106 酸化物窓層
- 107 n形オーミック電極
- 107a 最下層
- 107b 最上層
- 107c 中間層
- 108 p形オーミック電極
- 109 保護層

【図1】



【図2】



(6) 開2001-44503 (P2001-445JL

フロントページの続き

Fターム(参考) 5F041 AA03 CA04 CA23 CA34 CA35
CA41 CA49 CA53 CA57 CA66
CA67 CA71 CA73 CA82 CA85
CA92 DA07